

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C08G 63/85		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/56848
			(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 17. Dezember 1998 (17.12.98)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/03400		(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, GW, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 6. Juni 1998 (06.06.98)			
(30) Prioritätsdaten: 197 24 349.5 10. Juni 1997 (10.06.97) DE			
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): AKZO NOBEL N.V. [NL/NL]; Postbus 9300, NL-6824 BM Amhem (NL).			
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SEIDEL, Ulf [DE/DE]; Gartenstrasse 34, D-63814 Mainaschaff (DE). MARTL, Michael, Gerd [AT/DE]; Niederau 57, D-60325 Frankfurt (DE).		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist: Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(74) Anwalt: FETT, Günter; Akzo Nobel GmbH, Kasinostrasse 19-21, D-42103 Wuppertal (DE).			
(54) Title: METHOD FOR PRODUCING POLYESTERS AND COPOLYESTERS			
(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON POLYESTERN UND COPOLYESTERN			
(57) Abstract			
<p>The invention relates to a method for producing polyesters and copolyesters. According to said method, coprecipitates are used as polycondensation catalysts alone or as mixtures, which coprecipitates were produced by simultaneous hydrolytic precipitation of a titanium compound and a metal compound of a metal selected from the groups IA, IIA, VIIIA, IB, IIB, IIIB and IVB. The titanium compound and the metal compound independently of each other are an alkylate, alcoholate or carboxylate of the titanium or metal and the molar ratio of titanium compound to metal compound is $\geq 50:50$ mol/mol. The coprecipitates have a greater catalytic activity than Sb_2O_3, so that the preferred quantity used is only between 10 and 100 ppm in relation to the esters or oligo-esters to be polycondensated.</p>			
(57) Zusammenfassung			
<p>Für die Herstellung von Polyestern und Copolyestern werden als Polykondensationskatalysatoren Copräzipitate einzeln oder im Gemisch eingesetzt, die durch simultane hydrolytische Ausfällung einer Titanverbindung und einer Metallverbindung eines aus den Gruppen IA, IIA, VIIIA, IB, IIB, IIIB und IVB ausgewählten Metalls hergestellt wurden, wobei die Titanverbindung und die Metallverbindung unabhängig voneinander ein Alkylat, Alkoholat oder Carboxylat des Titans bzw. des Metalls ist und das Molverhältnis der Titanverbindung zur Metallverbindung $\geq 50 : 50$ mol/mol ist. Die Copräzipitate weisen eine höhere katalytische Aktivität auf als Sb_2O_3, so daß die bevorzugte Einsatzmenge nur 10 bis 100 ppm, bezogen auf die zu polykondensierenden Ester oder Oligoester, beträgt.</p>			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Verfahren zur Herstellung von Polyestern und Copolyestern

Beschreibung:

Polyester und Copolyester werden unabhängig von ihrer Konstitution, die sich über zahlreiche mögliche Variationen von aliphatisch bis vollaromatisch erstrecken kann, im allgemeinen nach einem Zweistufenverfahren hergestellt. In der ersten Stufe werden insbesondere durch Umesterung von Dicarbonsäureestern oder durch Veresterung von Dicarbonsäuren mit überschüssigen Dialkoholen die zu polykondensierenden Ester oder ein aus einem Gemisch von Oligoestern bestehendes Polyestervorkondensat hergestellt, dessen durchschnittliches relatives Molekulargewicht je nach Molverhältnis der Ausgangsverbindungen in der Regel zwischen 100-2000 betragen kann. Für eine gegebenenfalls gewünschte verzweigende Modifizierung können auch begrenzte Mengen von höherfunktionellen Ausgangskomponenten wie Glycerin, Pentaerythrit und Trimellitsäure, eingesetzt werden. Äquivalente Verfahrensweisen für die erste Stufe sind die Umsetzung von Dicarbonsäurechloriden mit Diolen, die Anlagerung von Ethylenoxid an Dicarbonsäuren, die Veresterung eines Anhydrids mit einem Dialkohol, die Umsetzung von Anhydriden mit Epoxiden und die Umsetzung von Dicarbonsäuren oder Dicarbonsäureestern mit dem Diacetat eines Diols. Die zweite Reaktionsstufe stellt die eigentliche Polykondensation dar, in der unter Abspaltung von Alkohol und/oder Wasser das gewünschte hohe Molekulargewicht der Polyester oder Copolyester erreicht werden muß. Neben dem

Anlegen von Vakuum, Durchleiten eines Inertgases und der Erhöhung der Reaktionstemperatur wird die Polykondensation insbesondere durch spezifische Polykondensationskatalysatoren beschleunigt.

Für die Herstellung von film- und faserbildenden Polyestern sind zur Beschleunigung der Polykondensationsreaktion bereits eine Legion von Polykondensationskatalysatoren vorgeschlagen worden. Da die überwiegende Mehrzahl der in zahlreichen Patenten genannten Verbindungen eine unzureichende katalytische Aktivität oder andere Nachteile besitzt, hat sich in der Technik fast ausschließlich Sb-haltige Verbindungen als Polykondensationskatalysator durchgesetzt. Leider stößt dieser Katalysator in neuerer Zeit auf umweltpolitische Bedenken, so daß sein Ersatz allgemein wünschenswert erscheint.

Es werden immer wieder Versuche unternommen, Ersatzkatalysatoren für Sb_2O_3 bereitzustellen. Insbesondere wurden bereits Alkoxytitanate, speziell Tetrabutyltitanat, vorgeschlagen, wobei diese Verbindungen entweder nur für die Umesterung (JA-PS 74 11 474), für die Umesterung und Polykondensation (JA-OS 77 86 496) oder nur für die Polykondensation (JA-OS 80 23 136) verwendet werden, da sie für beide Stufen katalytisch wirksam sind. Da der Einsatz von Titanverbindungen Verfärbungen an den polykondensierten Polyestern hervorruft, ist es nach der JA-OS 78 106 792 erforderlich, Titanverbindungen mit verschiedenen organischen Substanzen, z.B. Aminen, vorzubehandeln oder mit anderen Polykondensationskatalysatoren, insbesondere mit Sb_2O_3 , zu kombinieren (JA-OS 78 109 597).

Aus der DE P 947 517 ist es bekannt, zur Herstellung von Polyethylenterephthalat Metalloxide, wie Zinkoxid, Bortrioxid, Bleioxid und Titandioxid als Polykondensationskatalysator einzusetzen. Die Polykondensationsdauer mit diesen Metalloxiden ist aber unverhältnismäßig lang und währt nach den dortigen

Beispielen 7-14 Stunden. Aus diesem Grunde wird in BE P 619 210 zur Herstellung der dortigen Polyester bei Einsatz von TiO_2 als weiterer Polykondensationskatalysator Sb_2O_3 verwendet (vgl. Beispiel 1), durch den sich die Schnelligkeit der Polykondensation immens erhöht. Aus diesen Umständen resultierte natürlich die Zweckmäßigkeit, nur mit Sb_2O_3 oder Titanetetraäthylat als Polykondensationskatalysator zu arbeiten (vgl. die weiteren Beispiele von BE P 619 210).

DE-A1 44 00 300 und DE-A1 44 43 648 offenbaren $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ - und $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ -Copräzipitate als Polykondensationskatalysatoren.

Die vorliegende Erfindung stellt sich die Aufgabe, für die allgemeine Synthese von Polyestern und Copolyestern weitere neue Polykondensationskatalysatoren als Ersatz für Sb_2O_3 bereitzustellen, die sich insbesondere durch eine höhere katalytische Aktivität auszeichnen, als sie Sb_2O_3 , TiO_2 und Titanetetraäthylat in jeweils gleicher Konzentration aufweisen.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Polyestern und Copolyestern durch Polykondensation von polyesterbildenden Ausgangskomponenten, wobei in einer ersten Reaktionsstufe Ester oder Oligoester hergestellt werden, die in einer zweiten Reaktionsstufe in Gegenwart von Titankatalysatoren polykondensiert werden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man in der Polykondensationsstufe zur Polykondensation der Ester oder Oligoester als Polykondensationskatalysator Copräzipitate einzeln oder im Gemisch einsetzt, die durch simultane hydrolytische Ausfällung einer Titanverbindung und einer Metallverbindung eines aus den Gruppen IA, IIA, VIIIA, IB, IIB, IIIB und IVB ausgewählten Metalls hergestellt wurden, wobei die Titanverbindung und die Metallverbindung unabhängig voneinander ein Äthylat, Äthylat oder Carboxylat des Titans bzw. des Metalls ist und das Molverhältnis der Titanverbindung zur Metallverbindung $\geq 50 : 50$ mol/mol ist.

Bevorzugte Metalle in der Metallverbindung sind Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium, Eisen, Cobalt, Kupfer, Zink, Aluminium, Germanium und Zinn.

Das bevorzugte Molverhältnis der Titanverbindung zur Metallverbindung beträgt $\geq 80 : 20$ mol/mol.

Der Alkylat-, Alkoholat- oder Carboxylat-Rest des Titans bzw. des Metalls ist z.B. eine Verbindung mit 1 bis 6 C-Atomen, wobei als Alkylat die Butylgruppe, als Alkoholat die Methylat-, Ethylat- oder i-Propylatgruppe und als Carboxylat die Acetat- oder Oxalatgruppe besonders bevorzugt ist.

Eine besonders hohe katalytische Aktivität zeigen erfindungsgemäße Copräzipitate aus Titan(IV)-tetraisopropylat und Zinn(IV)-dioxalat in einem Molverhältnis von 90 : 10 mol/mol.

Im allgemeinen haben die erfindungsgemäßen Copräzipitate einen mit Karl Fischer Titration bestimmten und auf das hydratisierte Copräzipitat bezogenen Wassergehalt von 0 bis 15 Gew.%. Bei einem Wassergehalt von mehr als 15 Gew.% sinkt die Lagerstabilität, weil diese Katalysatoren nach der Lagerung eine beträchtliche geringere Aktivität zeigen.

Aufgrund der Tatsache, daß TiO_2 für die Synthese von Polyestern einen schlechten Polykondensationskatalysator darstellt (vgl. Vergleichsbeispiele 3a und 3b), ist es überraschend, daß die gemäß Anspruch 1 eingesetzten Copräzipitate überhaupt hochwirksame Polykondensationskatalysatoren insbesondere für die Herstellung fadenbildender hochmolekularer Polyester und Copolyester darstellen, darüber hinaus sogar in den in bevorzugter Weise verwendeten sehr geringen Einsatzmengen.

Die Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Copräzipitate aus Alkoholaten ist im Prinzip bekannt (vgl. z.B. B.E. Yoldes, J. Non-Cryst. Solids, 38 u. 39, 81 (1980); E.A. Barringer, H.K. Bowen, J.Am.Ceram. Soc., 65 C 199 (1982); E.A. Barringer, Ph. D. Thesis, MIT (1982); B. Fegley jr., E.A. Barringer, H.K. Bowen, J.Am.Ceram. Soc., 67, C 113 (1984)). Ausgegangen wird von Metallalkoxiden der Formel $M(OR)_m$, worin M je nach dem gewünschten Copräzipitat Ti und ein aus den Gruppen IA, IIA, VIIIA, IB, IIB, IIIB und IVB ausgewähltes Metall und m die stabilste Wertigkeitsstufe des Metalls bedeuten. Die Alkoxide werden einer Hydrolyse unterworfen, wobei durch Polymerisationsreaktionen ein Netzwerk gebildet wird.

Geeignete Alkohole für die Herstellung der Metallalkoxide nach an sich bekannten Methoden sind z.B. einwertige Alkohole, wie Methylalkohol, Äthylalkohol, Propylalkohol, Isopropylalkohol, n-Butanol, Isobutylalkohol, n-Amylalkohol, 3-Methyl-1-butanol, n-Hexanol, 2-Hexanol, 2-Heptanol, n-Octanol und n-Decanol, die einzeln oder als Gemisch verwendet werden können. Es können aber auch mehrwertige Alkohole, gegebenenfalls als Gemisch mit einwertigen Alkoholen, Anwendung finden, wie Äthylenglykol, 1,2-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 1,10-Decandiol, Glycerin, Trimethylolpropan und Pentaerythrit.

In analoger Weise kann man zur Herstellung der Copräzipitate von Alkylaten, z.B. von Butylaten, oder von Carboxylaten, z.B. von Acetaten oder Oxalaten, ausgehen.

Die Hydrolyse der organometallischen Verbindungen, z.B. von Titan-tetraisopropylat und $Sn(IV)$ dioxalat, kann in unterschiedlicher Art und Weise bewerkstelligt werden kann. So können z.B. die in absoluten Alkoholen, beispielsweise Äthanol, gelösten Titan- und Metallverbindungen mittels Zugabe von Wasser oder eines wässrigen Alkohols innerhalb eines Zeitraums von etwa 20 Minuten bis 2 Stunden bei 0 bis 50°C hydrolysiert wer-

den. Die Hydrolyse kann aber auch so bewerkstelligt werden, daß man dem ungelösten Gemisch der Titan- und Metallverbindung Wasser oder eine wäßrige Alkohollösung unter den oben genannten Bedingungen zutropfen läßt. Das zur Hydrolyse erforderliche Wasser kann aber auch als Feuchtigkeit in einer Gasphase enthalten sein, indem man z.B. in das Gemisch der Titan- und der Metallverbindung 3 bis 30 h lang bei 0 bis 50°C feuchten Stickstoff einleitet. Vorteilhaft kann auch die quasi "in situ-Bildung" einer für den Einsatz im Reaktor geeigneten Dispersion des Copräzipitates in Glykol sein. In diesem Fall können die ungelösten Gemische der Titan- und der Metallverbindung durch Zusatz von Glykol, das die für die Hydrolyse benötigte Wassermenge enthält, als Co-Präzipitat unter den obigen Bedingungen gefällt werden. Enthält das Glykol geringere Wassermengen, kann die Hydrolyse zusätzlich durch Einleiten von beispielsweise feuchtem Stickstoff in das Reaktionsgefäß durchgeführt werden.

Vorteilhafte Formen der Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Copräzipitate bei Raumtemperatur werden im experimentellen Teil in den Beispielen 1 bis 13 beschrieben. Unter den dortigen hydrolytischen Bedingungen wird eine zu vermeidende Gelbildung ausgeschlossen, und es erfolgt eine homogene Fällung der jeweiligen Copräzipitate.

Die Zugabemengen der erfindungsgemäßen, als Polykondensationskatalysator verwendeten Präzipitate und Copräzipitate können in weiten Grenzen variiert werden und schließen eine Gesamtmenge von etwa 5 bis 500 ppm, bezogen auf die zu polykondensierenden Ester oder Oligoester, ein. Sie können daher prinzipiell nach oben hin von der gleichen Größenordnung sein wie im Falle der Anwendung von Sb_2O_3 , das in der Regel in einer Menge von etwa 300 bis 600 ppm als Polykondensationskatalysator eingesetzt wird.

Wenn bei bestimmten Anwendungsbereichen der hergestellten Polyester und Copolyester auf die Erzielung von guten Farbwerten geachtet werden muß, wird es jedoch bevorzugt, daß man das Copräzipitat in einer Gesamtmenge von nur 10 bis 100 ppm, bezogen auf die zu polykondensierenden Ester oder Oligoester, verwendet. Die erhöhte katalytische Aktivität der erfindungsgemäß verwendeten Copräzipitate gestattet die Anwendung von Zugabemengen, die erheblich geringer sind als im Falle der Anwendung von Sb_2O_3 , wobei dann bei den so hergestellten Polyestern die gleiche Polykondensationszeit und - zumindest bei Verwendung eines aus Titan(IV)-tetraisopropylat und Zinn(IV)-dioxalat hergestellten Copräzipitates - ein völlig akzeptabler b^* -Wert von 3,0 bis 8,0 erzielt wird. Dieser b^* -Wert-Bereich entspricht insbesondere den Werten, die bei der Herstellung von Polyethylenterephthalat unter Verwendung von 400 ppm Sb_2O_3 als Polykondensationskatalysator ebenfalls erhalten werden.

Die Zugabe der erfindungsgemäß verwendeten Copräzipitate erfolgt vorzugsweise so, daß man sie den in der ersten Reaktionsstufe synthetisierten Estern oder Oligoestern, beispielsweise dem Bisglykolester der zu polykondensierenden Dicarbonsäure(n) und/oder dem Vorkondensat aus einem oder mehreren solcher Bisglykolester, vor ihrer Polykondensation in Form einer 5 bis 20%igen glykolischen Suspension zusetzt. Es ist aber auch im Prinzip möglich, die Copräzipitate schon zu irgendeinem Zeitpunkt während der ersten Reaktionsstufe zuzugeben, im Falle einer Umesterung gegebenenfalls zusammen mit einem oder mehreren Umesterungskatalysatoren. Im Falle einer Umesterung in der ersten Reaktionsstufe kann es zuweilen vorteilhaft sein, die Umesterungskatalysatoren nach der Umesterung in an sich bekannter Weise durch Zusatz von Phosphorverbindungen zu blockieren. Geeignete Phosphorverbindungen sind zum Beispiel Carbethoxymethyl-diethylphosphonat, Di(polyoxyethylen)hydroxymethylphosphonat, Tetraisopropyl-methylen-diphosphonat und H_3PO_4 , wobei

im allgemeinen eine zugegebene P-Konzentration von 30-50 ppm ausreichend ist.

Die erfindungsgemäß verwendeten Copräzipitate eignen sich unter üblichen Reaktionsbedingungen prinzipiell als Polykondensationskatalysatoren zur Herstellung der verschiedenartigsten Polyester und Copolyester, bei der bisher Sb_2O_3 als Polykondensationskatalysator, gegebenenfalls auch in Kombination mit einem oder mehreren anderen Polykondensationskatalysatoren, eingesetzt wurde. Den unterschiedlichen Arten von Polyestern und Copolyestern entsprechen auch die unterschiedlichsten Anwendungsgebiete.

Soweit mit den erfindungsgemäß verwendeten Copräzipitaten Alkydharze und gesättigte Polyesterharze (Hydroxypolyester) mit einem relativen Molekulargewicht von $< 10\,000$ hergestellt werden, können diese als Bindemittel in Lacken und Anstrichstoffen verwendet werden. Unter Alkydharzen werden hierin nach dem heutigen Sprachgebrauch öl- bzw. fettsäuremodifizierte Polyester aus Polycarbonsäuren und Polyalkoholen sowie deren Umsetzungsprodukte mit z.B. Vinylverbindungen, Epoxidharzen, Siliconen, Diisocyanaten und Organometallverbindungen ("modifizierte" Alkydharze) verstanden. Als Polycarbonsäuren für Alkydharze werden im wesentlichen Phthalsäure, Isophthalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Azelainsäure, Sebazinsäure, Dodecandisäure, dimerisierte Fettsäuren, Hexahydrophthalsäure, Hexahydroterephthalsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und zwecks Flammhemmung halogenhaltige Dicarbonsäuren, wie Tetrachlorphthalsäureanhydrid, eingesetzt. Als Polyole verwendet man im allgemeinen Glycerin, Pentaerythrit, Dipentaerythrit, Trimethylolpropan, Trimethyloläthan, Sorbitol und difunktionelle Polyole, wie Äthylenglykol, 1,2-Propylenglykol, 1,3- und 1,4-Butandiol, Diäthylenglykol, Dipropylenglykol und Neopentylglykol. Dritte Komponente für die Herstellung von Alkydharzen sind langkettige Fettsäuren, seien es synthetische Fettsäuren, wie

Pelargonsäure, Abietinsäure und synthetische Fettsäuregemische (C₇-C₉), oder natürliche Fettsäuren, die fast ausschließlich in Form ihrer Fette und Öle verwendet werden, z.B. Leinöl, Ricinusöl, Kokosöl, Sojaöl und Baumwollsaatöl. Zur Herstellung der gesättigten Polyesterharze, die in DIN 55 945 definiert werden, werden hingegen bei der Polykondensation keine längerkettigen Fettsäuren eingesetzt, während ansonsten die verwendeten gesättigten Polycarbonsäuren und Polyalkohole im wesentlichen die gleichen sind, wie man sie bei der Herstellung von Alkydharzen einsetzt.

Wenn mit den erfindungsgemäßen Copräzipitaten (Co)polyester als Vorprodukte für Polyurethane mit einem relativen Molekulargewicht von < 10 000 synthetisiert werden, führt dies je nach deren Weiterverarbeitung auf der Grundlage bekannter Verfahrensweisen nicht nur zu Polyurethan-Lacken, sondern auch zu einer Vielfalt unterschiedlicher Kunststofftypen mit variablen wertvollen Gebrauchseigenschaften (Duromere, Thermoplaste, Gießelastomere, harte und weiche Schaumstoffe, Preßmassen, harte und flexible Beschichtungen, Klebstoffe). Die niedrigmolekularen Polyester und Copolyester als Vorprodukte für Polyurethane werden im allgemeinen aus gesättigten aliphatischen oder aromatischen Dicarbonsäuren und difunktionellen oder di- und trifunktionellen Alkoholen hergestellt und sind linear oder leicht bis stark verzweigt. Mit den erfindungsgemäß verwendeten Copräzipitaten ist die Herstellung der dafür bekannten gesamten breiten Palette von Hydroxylpolyestern mit Hydroxylzahlen von 28 - 300 mg KOH/g und Säurezahlen meist unter 1 mg KOH/g möglich. Die stark verzweigten Polyester unter ihnen, die überwiegend auf der Basis von aromatischen oder hydroaromatischen Dicarbonsäuren gewonnen werden, dienen vorwiegend als Bindemittel für Polyurethanlacke.

Die erfindungsgemäß verwendeten Copräzipitate eignen sich unter üblichen Reaktionsbedingungen insbesondere als Polykondensa-

tionskatalysatoren zur Herstellung der bekannten hochschmelzenden faser- und filmbildenden Polyester, wie Polyethylenterephthalat, Polybutylenterephthalat, Poly(ethylen-2,6-naphthalin-dicarboxylat), Poly(butylen-2,6-naphthalin-dicarboxylat), Poly(1,4-dimethylencyclohexanterephthalat) und deren Mischpolyester auf der Basis hoher Homopolyester-Anteile von mindestens 80 Molprozent, die der Gattung der thermoplastischen Polyester angehören. Derartige Polyester und Copolyester besitzen grundsätzlich ein Molekulargewicht von $> 10\,000$. Die mit den Copräzipitaten bevorzugt polykondensierten Polyalkylenterephthalate, insbesondere Polyethylenterephthalat und Polybutylenterephthalat, können als Mischpolyester bis zu 20 Molprozent aus Einheiten bestehen, die sich von mindestens einer weiteren polyesterbildenden Komponente ableiten. Im übrigen spielt es für die Anwendung der erfindungsgemäßen Polykondensationskatalysatoren naturgemäß keine Rolle, ob die Bisglykolester der zu polykondensierenden Dicarbonsäure(n) und/oder die Vorkondensate aus einem oder mehreren solchen Bisglykolester nach einem Umesterungsverfahren oder nach einem Direktveresterungsverfahren hergestellt worden sind.

So eignen sich die erfindungsgemäßen Polykondensationskatalysatoren sowohl für die Herstellung eines faserbildenden Polyethylenterephthalats mit einer intrinsic-Viskosität $[\eta]$ von 0,65-0,75, das in der Regel zu Stapelfasern für textile Zwecke weiterverarbeitet wird, als auch für die Herstellung von faserbildenden Polyethylenterephthalaten mit einer intrinsic-Viskosität $[\eta]$ von 0,75-0,80 und 0,95-1,05, aus denen Filamentgarne für industrielle Zwecke hergestellt werden. Die erhöhten Molekulargewichte lassen sich durch kontinuierliche Polykondensation mit direkter Verspinnung oder vorzugsweise durch Nachkondensation in fester Phase erzielen. Für die Nachkondensation in fester Phase ist es vorteilhaft, etwaige vorhandene Umesterungskatalysatoren in an sich bekannter Weise durch Phosphorverbindungen zu blockieren. Hierfür geeignete Phosphorverbin-

dungen sind zum Beispiel Di(polyoxyethylen)hydroxymethylphosphonat, Tetraisopropyl-methylen-diphosphonat und H_3PO_4 , wobei eine zugegebene P-Konzentration von 30-50 ppm ausreichend ist.

Die mit den erfindungsgemäßen Polykondensationskatalysatoren hergestellten faser- und filmbildenden thermoplastischen Polyester, insbesondere Polyethylenterephthalat und Polybutylenterephthalat, können beispielsweise natürlich auch mittels Spritzgießens und Extrudierens zu Formkörpern und Profilen aller Art verarbeitet werden. Wenn man zum Beispiel ein mit den erfindungsgemäßen Polykondensationskatalysatoren hergestelltes Polyethylenterephthalat zu PET-Flaschen verarbeitet, weisen diese eine höhere Transparenz auf.

Die weiteren polyesterbildenden Komponenten für faser- und filmbildende Copolyester können ein aliphatisches Diol, wie Ethylenglykol, Propylenglykol, Tetramethylenglykol, Pentamethylenglykol, Hexamethylenglykol, Polyethylenglykol, Polypropylenglykol und Poly(tetrahydrofuran)diol, ein aromatisches Diol, wie Brenzcatechin, Resorcin und Hydrochinon, ein alicyclisches Diol, wie 1,4-Cyclohexandimethanol und Cyclohexandiol, eine aliphatische Dicarbonsäure, wie Adipinsäure, Sebazinsäure und Decandicarbonsäure, eine aromatische Dicarbonsäure, wie Isophthalsäure, 5-Natriumsulfoisophthalsäure, Natriumsulfoterephthalsäure und 2,6-Naphthalindicarbonsäure, und eine alicyclische Dicarbonsäure, wie Hexahydroterephthalsäure und 1,3-Cyclohexandicarbonsäure, sein. Die analogen polyesterbildenden Komponenten zur Mischpolyesterbildung kommen auch für die zum Teil oben schon erwähnten fadenbildenden Homopolyester in Betracht, die nicht der Gattung der Polyalkylenterephthalate angehören.

Selbstverständlich können die film- und faserbildenden Polyester als übliche Modifizierungsmittel auch bekannte Verzweigungsmittel, wie Pentaerythrit, Trimellitsäure, Pyromellithsäure

re und Trimesinsäure oder deren Ester, in den dafür üblichen geringen Mengen von z.B. 1 bis 15 Mikroäquivalenten pro g Polymer enthalten, die ein Schnellspinnen von 3000 bis 4000 m/min und mehr, aber auch ein Strecktexturieren mit einer Geschwindigkeit von wenigstens 1000 m/min gewährleisten. Diese Verzweigungsmittel werden in vorteilhafter Weise als eine Lösung in Ethylenglykol dem Bisglykolester der zu polykondensierenden Dicarbonsäure(n) zugegeben.

Der Terminus Copolyester schließt ebenfalls die umfangreiche Klasse der Polyetherester ein. Die thermoplastischen Polyetherester stellen bekanntlich Blockcopolymere dar, die aus wechselseitig inkompatiblen steifen kristallinen und weichen amorphen Segmenten synthetisiert werden. Die steifen und kurzkettigen Segmente bestehen im allgemeinen überwiegend aus einem aromatischen Polyester, z.B. Ethylenterephthalat- oder Butylenterephthalat-Einheiten, während die weichen und langkettigen Segmente insbesondere aus dem Reaktionsprodukt eines aliphatischen Polyethers, z.B. Poly(butylenglykol) oder Poly(ethylenglykol), mit einer aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Dicarbonsäure bestehen. Sowohl die langkettigen als auch die kurzkettigen Estereinheiten stellen oft Copolyester dar, die aus der begrenzten Mitverwendung einer oder mehrerer weiterer Dicarbonsäure- und Glykolkomponenten resultieren. Thermoplastische Polyetherester, zu deren Herstellung sich die erfindungsgemäß als Polykondensationskatalysatoren eingesetzten Copräzipitate ebenfalls eignen, werden beispielsweise in der US-PS 3,023,192, GB-PS 682 866, DE-PS 23 52 584, EP-A-0 051 220 und EP-A-0 109 123 beschrieben.

Die erfindungsgemäß verwendeten Copräzipitate sind auch für die Herstellung von vollaromatischen bzw. flüssig-kristallinen Polyestern geeignet, wenn diese auf der Basis üblicher Polykondensationskatalysatoren, wie Sb_2O_3 und Titanalkoxide, erfolgt. So sind beispielsweise nach der US-PS 4,421,908 vollaromatische

Polyester aus 10-90 Molprozent einer Hydroxy-naphthalin-carbonsäure, 5-45 Molprozent mindestens einer weiteren aromatischen Dicarbonsäure, z.B. Terephthalsäure, und 5-45 Molprozent mindestens eines aromatischen Diols, z.B. Hydrochinon, bekannt. Nach der EP-A-0 472 366 werden vollaromatische Polyester aus (A) Isophthalsäure, (B) Hydrochinon, (C) aus 4,4-Dihydroxydiphenyl und/oder p-Hydroxybenzoesäure und/oder 2-Hydroxy-6-naphthalin-carbonsäure und (D) einem Phenol hergestellt. Und in der EP-A- 0 496 404 werden vollaromatische Polyester beschrieben, die durch Umsetzung von mindestens einem Dialkylester einer aromatischen Dicarbonsäure, z.B. DMT, mit mindestens einem aromatischen Polycarbonat, z.B. Poly(4,4'-isopropyliden-diphenylen-carbonat) und/oder einem aromatischen Dialkyldicarbonat erhalten werden. In diesen beispielhaft genannten Verfahren zur Herstellung vollaromatischer Polyester lassen sich die darin verwendeten Polykondensationskatalysatoren, wie Sb_2O_3 , Titanalkoxide und Zirkonalkoxide, in vorteilhafter Weise durch die erfindungsgemäßen spezifischen Copräzipitate ersetzen, ganz gleich, ob man sie schon in der ersten Reaktionsstufe oder der darauf folgenden eigentlichen Polykondensationsstufe zusetzt.

Die Erfindung wird anhand der nachfolgenden Beispiele näher erläutert. Die darin angegebene relative Lösungsviskosität wurde bei 25°C als 1 gew.%ige Lösung in m-Kresol gemessen. Die Anzahl der Carboxylgruppen wurde als Carboxylgruppenäquivalente/ 10^6 g oder mmol/kg des Polymeren angegeben. Diese Größe wurde durch Titration des Polymeren in o-Kresol mit Kaliumhydroxyd bestimmt.

Der Beurteilung der Farbe der Polyester wurde das L a* b*-Farbsystem zugrundegelegt. Dieses ist eines der Farbsysteme zur Vereinheitlichung der Farbmessung und wurde aufgrund höherer Genauigkeit in der Darstellung wahrnehmbarer Farben und Farbdifferenzen durch die CIE-Kommission (Commission Internationale

de l'Eclairage) im Jahr 1976 empfohlen. In diesem System ist L der Helligkeitsfaktor und a^* bzw. b^* sind Farbmeßzahlen. Im vorliegenden Fall ist der b^* -Wert wichtig, der die gelb/blau-Balance angibt. Ein positiver b^* -Wert bedeutet eine Gelb-Verfärbung, ein negativer b^* -Wert eine Blau-Verfärbung. Herkömmlich mit Antimontrioxid hergestellte Polyester weisen einen b^* -Wert zwischen 3 und 8 auf, wenn keine farbgebenden Zusätze verwendet werden (z.B. Kobalt-Salze). Für Produkte, die nicht farbkritisch sind, werden auch höhere Werte akzeptiert.

Beispiele 1 - 13: Herstellung katalytisch wirksamer Copräzipitate

In Tabelle 1 sind die Titan- und Metallverbindungen zusammengefaßt, die zur Herstellung der katalytisch wirksamen Copräzipitate gemäß den Beispielen 1-13 eingesetzt werden.

Titan (IV)-tetraisopropylat (0,18 mol) und die entsprechende Metallverbindung (0,02 mol) werden mit 100 ml absolutem Ethanol gelöst (Lösung A). 10,27 g destilliertes H_2O (0,57 mol) werden mit 100 ml absolutem Ethanol gemischt (Lösung B). Lösung A wird vorgelegt, und innerhalb von 30 min wird bei 22°C Lösung B zugeotropft. Es fällt ein weißer Niederschlag aus. Nach 1 h Rühren wird das Gemisch zentrifugiert und der Rückstand 3 mal mit destilliertem H_2O gewaschen. Die erhaltenen Copräzipitate werden bei 70°C unter Vakuum getrocknet.

Beispiel	Titanverbindung	Metallverbindung
1	Titan(IV)-tetraaisopropylat	Aluminium(III)-triethylat
2	Titan(IV)-tetraaisopropylat	Magnesium(II)-diethylat
3	Titan(IV)-tetraaisopropylat	Kalium(I)-methylat
4	Titan(IV)-tetraaisopropylat	Germanium(IV)-tetraethylat
5	Titan(IV)-tetraaisopropylat	Natrium(I)-methylat
6	Titan(IV)-tetraaisopropylat	Aluminium(III)-triisopropylat
7	Titan(IV)-tetraaisopropylat	Eisen(III)-triacetat
8	Titan(IV)-tetraaisopropylat	Cobalt(II)-diacetat
9	Titan(IV)-tetraaisopropylat	Kupfer(II)-diacetat
10	Titan(IV)-tetraaisopropylat	Zink(II)-diacetat
11	Titan(IV)-tetraaisopropylat	Calcium(II)-diacetat
12	Titan(IV)-tetraaisopropylat	Zinn(IV)-tetraäthylat
13	Titan(IV)-tetraaisopropylat	Zinn(IV)-dioxalat

Tabelle 1: Titan- und Metallverbindungen zur Herstellung katalytisch wirksamer Copräzipitate gemäß den Beispielen 1-13 mit einem Molverhältnis der Titan- zur Metallverbindung von 90 : 10 mol/mol.

Beispiele 14 - 26 und Vergleichbeispiel 1:

Es wurde in einem Zweistufenverfahren Polyethylterephthalat hergestellt. In der ersten Stufe, der Umesterung, erfolgte die Umsetzung von Ethylenglykol und Dimethylterephthalat (DMT) im Molverhältnis 2,5:1 in Gegenwart von 100 ppm $\text{ZnAc}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (Ac = Acetat) und 150 ppm $\text{Mn Ac}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, bezogen auf DMT, bei Temperaturen im Bereich von 175 bis 250°C, wobei zur Vermeidung einer Sublimation des DMT die kontinuierliche Temperaturerhöhung von 175°C auf 250°C nicht zu rasch vorgenommen wurde. Neben den Umesterungskatalysatoren wurden 10 ppm, bezogen auf DMT, Entschäumungsmittel M10 zugesetzt. Das bei der Umesterung freigesetzte Methanol wurde über eine Kolonne abdestilliert. Bei Erreichen der Reaktionstemperatur von 240°C wurden 50 ppm Phosphor, bezogen auf das eingesetzte DMT, als Phosphonoessigsäure-ethylester zur Blockierung der Umesterungskatalysatoren zugesetzt.

Sobald die Reaktionstemperatur von 250°C erreicht war, wurden in den Beispielen 14-25 100 ppm, bezogen auf das vorliegende Bis-(2-hydroxyethyl)-terephthalat, eines der gemäß Beispiel 1 - 12 hergestellten Copräzipitate in Form einer 10gew.-%igen Suspension in Glykol zugesetzt. Im Beispiel 26 wurden nur 50 ppm, bezogen auf das vorliegende Bis-(2-hydroxyethyl)-terephthalat, des gemäß Beispiel 13 hergestellten Copräzipitates eingesetzt. Die Polykondensationsreaktion erfolgte bei 290 °C unter einem Vakuum von 1,3 mbar.

In Tabelle 2 sind die zugesetzten Katalysatormengen, die Polykondensationszeiten, relative Lösungsviskositäten und b^* -Werte zusammengefaßt, die mit den gemäß den Beispielen 1-13 hergestellten Copräzipitaten erreicht wurden und ferner in Vergleichsbeispiel 1 die mit Sb_2O_3 erhaltenen Ergebnisse. Der Vergleich der Polykondensationszeiten der erfindungsgemäßen Copräzipitat-Katalysatoren mit denen von Sb_2O_3 zeigt, daß die erfin-

dungsgemäßen Copräzipitat-Katalysatoren eine deutlich kürzere Polykondensationszeit bewirken, obwohl sie in einer 4-fach, bzw. sogar in einer 8-fach kleineren Menge eingesetzt werden (vergl. Beispiele 14-25, bzw. Beispiel 26 mit Vergleichsbeispiel 1).

Beispiel	Copräzipitat-Katalysator hergestellt aus Ti(IV)-tetraisopropylat und	Menge (ppm)	Polykonden- sationszeit (min)	relative Lösungs- viskosität	b*
14	Al(III)-triethylat	100	90	1,664	+17,77
15	Mg(II)-diethylat	100	100	1,671	+20,58
16	K(I)-methylat	100	112	1,652	+21,95
17	Ge(IV)-tetraethylat	100	97	1,639	+18,81
18	Na(I)-methylat	100	95	1,645	+18,66
19	Al(III)-triisopropylat	100	112	1,652	+14,03
20	Fe(III)-triacetat	100	113	1,661	+15,66
21	Co(II)-diacetat	100	98	1,643	+17,25
22	Cu(II)-diacetat	100	76	1,646	+12,39
23	Zn(II)-diacetat	100	95	1,667	+13,48
24	Ca(II)-diacetat	100	129	1,661	+19,40
25	Sn(IV)-tetrabutyl	100	96		+19,20
26	Sn(IV)-dioxalat	50	98	1,635	+ 6,95
Vergleichs- beispiel 1	Sb ₂ O ₃	400	140	1,630	+ 3,80

Tabelle 2: Katalysatormengen, Polykondensationszeiten, relative Lösungsviskositäten und b*-Werte der in den Beispielen 1-13 hergestellten Copräzipitat-Katalysatoren im Vergleich mit Sb₂O₃.

Vergleichsbeispiel 2: Herstellung eines Malonat-Harzes mit Dibutylzinnoxid als Katalysator

Als Apparatur wurde für dieses Beispiel ein 2000 ml Fünfhalskolben verwendet, der mit einem Metall-Rührer, Tropftrichter, Stickstoff-Einleitungsrohr, Thermofühler für die Innentemperatur, einer 300 mm langen Vigreux-Silbermantelkolonne und einem Destillationskolonnenkopf ausgerüstet war. Der Reaktionsansatz bestand aus den nachfolgenden Komponenten:

312,45 g (3 mol) 1,5-Pentandiol als Komponente A,
560,60 g (3,5 mol) Diethylmalonat als Komponente B,
0,87 g (= 0,1 Gew.%, bezogen auf A + B)
Dibutylzinnoxid als Komponente C,
43,5 g (15 Gew.%, bezogen auf A+B) m-Xylol als Komponente D,
130,5 g (15 Gew.%, bezogen auf A + B)
m-Xylol als Komponente E.

Als Katalysator wurde das für diese Reaktion übliche Dibutylzinnoxid verwendet. Die Komponenten A, B, C und D wurden im Kolben eingewogen und mit Stickstoff gespült. Das Gemisch wurde sodann langsam erhitzt, und die ersten Tropfen von Ethanol wurden bei einer Innentemperatur von 115 °C abdestilliert. Bei sinkender Destillationsgeschwindigkeit wurde die Innentemperatur bis 200 °C erhöht. Danach wurde die Komponente E ergänzend als Schleppmittel für die Destillation zugetropft und weiterhin das Ethanol/m-Xylol-Destillat entnommen. Bei einem erreichten Umsatz von 99,5% wurde die Polykondensation abgebrochen. Dieser Umsatz wurde nach 16 Stunden erzielt.

Die Gesamtmenge an Destillat betrug zu diesem Zeitpunkt 378,03 g. Die abdestillierte Menge an Ethanol betrug 274,92 g (theoretische Gesamtmenge an Ethanol = 276,42 g). Die Farbzahl nach Gardner war 13.

Beispiel 27: Herstellung eines Malonat-Harzes mit einem erfindungsgemäßen Copräzipitat-Katalysator gemäß Beispiel 13

Der Versuch von Vergleichsbeispiel 2 wurde mit dem gemäß Beispiel 13 aus Ti(IV)-tetraisopropylat und Zinn(IV)-dioxalat hergestellten Copräzipitat-Katalysator wiederholt. Der Reaktionsansatz bestand aus den nachfolgenden Komponenten:

312,45 g (3 mol) 1,5-Pentandiol als Komponente A,
560,60 g (3,5 mol) Diethylmalonat als Komponente B,
0,87 g (0,1 Gew.%, bezogen auf A + B) Copräzipitat-Katalysator gemäß Beispiel 13 als Komponente C,
43,5 g (5 Gew.%, bezogen auf A + B) m-Xylol als Komponente D,
87,0 g (10 Gew.%, bezogen auf A+B) m-Xylol als Komponente E.

Die Komponenten A, B, C und D wurden im Kolben eingewogen und mit Stickstoff gespült. Das Gemisch wurde sodann langsam erhitzt, und die ersten Tropfen von Ethanol im Gemisch mit m-Xylol wurden bei einer Innentemperatur von 142 °C abdestilliert. Bei sinkender Destillationsgeschwindigkeit wurde die Innentemperatur bis 200 °C erhöht. Danach wurde die Komponente E ergänzend als Schleppmittel für die Destillation zugetropft und weiterhin das Ethanol/m-Xylol-Destillat entnommen. Bei einem erreichten Umsatz von 99,6 % wurde die Polykondensation abgebrochen. Dieser Umsatz wurde schon nach 7 Stunden erzielt.

Die Gesamtmenge an Destillat betrug zu diesem Zeitpunkt 342,28 g. Die abdestillierte Menge an Ethanol betrug 276,04 g (theoretische Gesamtmenge an Ethanol = 276,42 g). Die Farbzahl nach Gardner war 10.

Vergleichsbeispiele 3a und 3b mit handelsüblichen Titandioxiden

- a) Es wurde analog zu den Beispielen 14-26 versucht, ein Polyethylterephthalat herzustellen, wobei handelsübliche Titandioxide als Polykondensationskatalysatoren fungieren

sollten. Zu diesem Zweck wurden nach der wie in den Beispielen 14-26 durchgeführten Umesterung und nach der Blockierung der Umesterungskatalysatoren bei Erreichen der Reaktionstemperatur von 250°C dem Reaktionsansatz 500 ppm Hombitec KO 3 TiO₂ (ein Titandioxid der Firma Sachtleben), bezogen auf das vorliegende Bis-(2-hydroxy-ethyl)-terephthalat, in Form einer 10 gew.-%igen Suspension in Glykol als Polykondensationskatalysator zugesetzt. Die Polykondensationsreaktion erfolgte bei 290 °C unter einem Vakuum von 1,3 mbar. Nach 180 Minuten Reaktionsdauer wurde der Versuch abgebrochen, da sich wegen des zu niedrigen Molekulargewichts des Polykondensationsproduktes keine ausreichende Schmelzviskosität und damit auch keine ausreichende relative Viskosität eingestellt hatte.

- b) Mit demselben negativen Ergebnis verlief ein zweiter, unter denselben Reaktionsbedingungen durchgeführter Versuch, bei dem als Polykondensationskatalysator 500 ppm Tilcom HPT 3 TiO₂ (Titandioxid der Firma Tioxide), bezogen auf das vorliegende Bis-(2-hydroxyethyl)-terephthalat, in Form einer 10 gew.-%igen Suspension in Glykol zugesetzt wurden.

Vergleichsbeispiel 4

In einer wie in den Beispielen 14-26 durchgeführten Polykondensation wurden bei 250°C 213 ppm Titantetrabutylat, bezogen auf das vorliegende Bis-(2-hydroxyethyl)-terephthalat, in Form einer 5 gew.-%igen Lösung in Glykol als Polykondensationskatalysator zugesetzt wurden. Die Polykondensationsreaktion erfolgte bei 290°C unter einem Vakuum von 3,5 mbar. Nach einer Reaktionsdauer von 134 Minuten wurde ein Polymer mit einer relativen Lösungsviskosität von 1,633 erhalten. Der b*-Wert betrug 15,5, der COOH-Endgruppengehalt 20,2 Äquivalente/10⁶ g Polymer.

Dieses Vergleichsbeispiel zeigt insbesondere, daß Titanatetra-
butylat zwar bei einem deutlich schlechteren b^* -Wert eine höhere
katalytische Aktivität besitzt als Sb_2O_3 , aber dennoch in
einer höheren Konzentration eingesetzt werden muß als die er-
findungsgemäß verwendeten Katalysatoren, um vergleichsweise
kurze Polykondensationszeiten zu erzielen.

Verfahren zur Herstellung von Polyestern und Copolyestern

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von Polyestern und Copolyestern durch Polykondensation von polyesterbildenden Ausgangskomponenten, wobei in einer ersten Reaktionsstufe Ester oder Oligoester hergestellt werden, die in einer zweiten Reaktionsstufe in Gegenwart von Titankatalysatoren polykondensiert werden, dadurch gekennzeichnet, daß man in der Polykondensationsstufe zur Polykondensation der Ester oder Oligoester als Polykondensationskatalysator Copräzipitate einzeln oder im Gemisch einsetzt, die durch simultane hydrolytische Ausfällung einer Titanverbindung und einer Metallverbindung eines aus den Gruppen IA, IIA, VIIIA, IB, IIB, IIIB und IVB ausgewählten Metalls hergestellt wurden, wobei die Titanverbindung und die Metallverbindung unabhängig voneinander ein Alkylat, Alkoholat oder Carboxylat des Titans bzw. des Metalls ist und das Molverhältnis der Titanverbindung zur Metallverbindung $\geq 50 : 50$ mol/mol ist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Metall der Metallverbindung Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium, Eisen, Cobalt, Kupfer, Zink, Aluminium, Germanium und Zinn ist.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Molverhältnis der Titanverbindung zur Metallverbindung $\geq 80 : 20$ mol/mol ist.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Alkylat-, Alkoholat- oder Carboxylatrest des Titans bzw. des Metalls eine Verbindung mit 1-6 C-Atomen ist.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Alkylrest eine Butylgruppe, der Alkoholatrest eine Methylat-, Ethylat- oder i-Propylatgruppe und der Carboxylatrest eine Acetat- oder Oxalatgruppe ist.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Copräzipitat aus Titan(IV)-tetraisopropylat und Zinn(IV)-dioxalat im Molverhältnis 90 : 10 mol/mol hergestellt wird.
7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Copräzipitat einen Wassergehalt von 0 bis 15 Gew.%, bezogen auf das hydratisierte Copräzipitat, aufweist.
8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man das Copräzipitat in einer Gesamtmenge von 5-500 ppm, bezogen auf die zu polykondensierenden Ester oder Oligoester, einsetzt.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man das Copräzipitat in einer Gesamtmenge von 10 bis 100 ppm, bezogen auf die zu polykondensierenden Ester oder Oligoester, einsetzt.

10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man das Copräzipitat den zu polykondensierenden Estern oder Oligoestern vor ihrer Polykondensation in Form einer 5 bis 20 gew.-%igen glykologischen Suspension zusetzt.
11. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man etwaig vorhandene Umesterungskatalysatoren aus der ersten Reaktionsstufe durch zusätzliche Zugabe von einer oder mehreren Phosphorverbindungen blockiert.
12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß als Blockierungsmittel Carbethoxy-methyl-diethylphosphonat, Di(polyoxyethylen)hydroxy-methylphosphonat, Tetraisopropylmethylen-diphosphonat und/oder H_3PO_4 eingesetzt werden.
13. Verwendung der Polykondensationskatalysatoren gemäß den Ansprüchen 1 bis 9 zur Herstellung von Alkydharzen mit einem relativen Molekulargewicht von $< 10\ 000$.
14. Verwendung der Polykondensationskatalysatoren gemäß den Ansprüchen 1 bis 9 zur Herstellung von gesättigten Polyesterharzen mit einem relativen Molekulargewicht von $< 10\ 000$.
15. Verwendung der Polykondensationskatalysatoren gemäß den Ansprüchen 1 bis 9 zur Herstellung von Polyestern und Copolyestern als Vorprodukte für Polyurethane mit einem relativen Molekulargewicht von $< 10\ 000$.
16. Verwendung der Polykondensationskatalysatoren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12 zur Herstellung von thermoplastischen Polyestern und Copolyestern mit einem relativen Molekulargewicht von $> 10\ 000$.

17. Verwendung der Polykondensationskatalysatoren gemäß Anspruch 16 zur Herstellung von Polyethylenterephthalat, Polybutylenterephthalat, Poly(ethylen-2,6-naphthalin-dicarboxylat), Poly(butylene-2,6-naphthalin-dicarboxylat), Poly(1,4-dimethylencyclohexanterephthalat) und deren Mischpolyestern auf der Basis hoher Homopolyester-Anteile von mindestens 80 Molprozent.
18. Verwendung der Polykondensationskatalysatoren gemäß Anspruch 16 zur Herstellung von Polyetherestern.
19. Verwendung der Polykondensationskatalysatoren gemäß den Ansprüchen 1 bis 9 zur Herstellung von vollaromatischen bzw. flüssig-kristallinen Polyestern.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PC17/EP 98/03400

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC⁶: C08G 63/85

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC⁶: C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI, CAPLUS

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0736560 A2 (ZIMMER AKTIENGESELLSCHAFT), 9 October 1996 (09.10.96), page 3, line 55 - page 4, line 33, abstract.	1-19
A	DE 4443648 A1 (AKZO NOBEL N.V.), 13 June 1996 (13.06.96), claims 1-7, abstract.	1-19
A	US 4072631 A (HERWART CURT VOGT ET AL), 7 February 1978 (07.02.78), claim 1.	1-19
A	US 3936421 A (MASAHIKO HAYASHI ET AL), 3 February 1976 (03.02.76), claim 1	1-19
A	US 5106944 A (BOBBY J. SUBLETT), 21 April 1992 (21.04.92), claims 1-6.	1-19
A	STN International, File CAPLUS, Accession no. 1975:4793, Asahi Chemical Industry Co., Ltd: "Linear polyesters", Japan., 7 pp. Chemical Abstracts no 82:4793.	1-19

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 October 1998 (28.10.98)

Date of mailing of the international search report

27 November 1998 (27.11.98)

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office
Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

05/10/98

International application No.

PCT/EP 98/03400

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0736560 A2	09/10/96	DE 19513056 A US 5656716 A	10/10/96 12/08/97
DE 4443648 A1	13/06/96	BR 9505694 A CA 2164805 A CN 1124257 A EP 0716112 A JP 8208822 A	11/11/97 09/06/96 12/06/96 12/06/96 13/08/96
US 4072631 A	07/02/78	NONE	
US 3936421 A	03/02/76	JP 1040600 C JP 50082196 A JP 55030010 B	31/03/81 03/07/75 07/08/80
US 5106944 A	21/04/92	AT 122364 T CA 2086011 A DE 69109679 D,T DK 539392 T EP 0539392 A,B ES 2071999 T WO 9201013 A	15/05/95 04/01/92 07/09/95 17/07/95 05/05/93 01/07/95 23/01/92

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/03400

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPC6: C08G 63/85

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPC6: C08G

Recherte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI, CAPLUS

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0736560 A2 (ZIMMER AKTIENGESELLSCHAFT), 9 Oktober 1996 (09.10.96), Seite 3, Zeile 55 - Seite 4, Zeile 33, Zusammenfassung --	1-19
A	DE 4443648 A1 (AKZO NOBEL N.V.), 13 Juni 1996 (13.06.96), Ansprüche 1-7, Zusammenfassung --	1-19
A	US 4072631 A (HERWART CURT VOGT ET AL), 7 Februar 1978 (07.02.78), Anspruch 1 --	1-19
A	US 3936421 A (MASAHIKO HAYASHI ET AL), 3 Februar 1976 (03.02.76), Anspruch 1 --	1-19

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen.☒ Siehe Anhang Patentfamilie.

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:	T	Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist	X	Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	Y	Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachman nahelegend ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)	&	Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht		
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist		

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

28 Oktober 1998

27. 11. 1998

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Bevollmächtigter Bediensteter



Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL-2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

BARBRO NILSSON

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/03400

C (Fortsetzung). ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 5106944 A (BOBBY J. SUBLETT), 21 April 1992 (21.04.92), Ansprüche 1-6 --	1-19
A	STN International, File CAPLUS, Accession no. 1975:4793, Asahi Chemical Industry Co., Ltd.: "Linear polyesters", Japan., 7 pp. Chemical Abstracts no 82:4793 -- -----	1-19

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

05/10/98

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/03400

Im Recherchenbericht angefurtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0736560 A2	09/10/96	DE 19513056 A	10/10/96
		US 5656716 A	12/08/97
DE 4443648 A1	13/06/96	BR 9505694 A	11/11/97
		CA 2164805 A	09/06/96
		CN 1124257 A	12/06/96
		EP 0716112 A	12/06/96
		JP 8208822 A	13/08/96
US 4072631 A	07/02/78	KEINE	
US 3936421 A	03/02/76	JP 1040600 C	31/03/81
		JP 50082196 A	03/07/75
		JP 55030010 B	07/08/80
US 5106944 A	21/04/92	AT 122364 T	15/05/95
		CA 2086011 A	04/01/92
		DE 69109679 D,T	07/09/95
		DK 539392 T	17/07/95
		EP 0539392 A,B	05/05/93
		ES 2071999 T	01/07/95
		WO 9201013 A	23/01/92